

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JP-A-2001-096168

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT

AN 2001-477844 [52] WPIDS

DNN N2001-353669 DNC C2001-143379

TI Photocatalyst coating for wall surfaces of buildings, window glass,
contains polycondensate of organic polysiloxane and oxide semiconductor
photocatalyst which has visible light activity under photoirradiation.

DC A26 A82 D22 E32 G02 J01 J04 L01 L02 P42

PA (KANK-N) KANKYO DEVISE KENKYUSHO YG

CYC 1

PI JP 2001096168 A 20010410 (200152)* 11p <--

ADT JP 2001096168 A JP 1999-275283 19990928

PRAI JP 1999-275283 19990928

AN 2001-477844 [52] WPIDS

AB JP2001096168 A UPAB: 20010914

NOVELTY - The photocatalyst coating consists of polycondensate of organic polysiloxane compound and a photocatalyst. The photocatalyst is an oxide semiconductor which has oxygen defect by which the photocatalyst is stabilized and has visible light activity under photoirradiation.

USE - For outer wall surface, roof surface and window glass surfaces of buildings, blind, curtain, protection wall of road, inner wall of tunnel, internal equipment surface of vehicle, mirror surface (claimed).

ADVANTAGE - Photocatalytic activity can be provided on various goods. Superior hydrophilicity, fog prevention and dirt resistance are observed.

(10) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願番号
特開2001-96168
(P2001-96168A)
(43) 公開日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(51) IntCl.	分類記号	PI
B01J 35/02	ZAB	B01J 35/02
B05D 5/00		B05D 5/00
		7/00
C01G 23/047		C01G 23/047
C08K 3/22		C08K 3/22

(21) 出願番号 特願平11-275283
(22) 出願日 平成11年9月28日 (1999.9.28)

(71) 出願人 59702305
有限会社環境デバイス研究所
埼玉県入間市小谷田3丁目7番4号
(72) 発明者 杉原 隆一
神奈川県横浜市港南区が丘12-37
(74) 代理人 100092835
井理士 佐藤 寿夫 (外2名)

(54) 【発明の名称】 光触媒コーティング及びこのコーティングを有する物品

(57) 【要約】
【課題】 可視光線も利用可能な新たな光触媒を含有するコーティング及びこのコーティングを用いた物品を提供すること。
【解決手段】 有機ポリシロキサン化合物の重合化合物及び光触媒粒子からなるコーティングであって、前記光触媒が安定した酸欠状態を有し、可視光照射下で活性を有する酸化物質半導体である光触媒コーティング。このコーティングを基材表面に設けた物品。

(2)

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 有機ポリシロキサン化合物の重合化合物及び光触媒粒子からなるコーティングであって、前記光触媒が安定した酸欠状態を有し、可視光照射下で活性を有する酸化物質半導体であることを特徴とする光触媒コーティング。
- 【請求項2】 酸化物質半導体が二酸化チタンである請求項1に記載のコーティング。
- 【請求項3】 二酸化チタンがアナターゼ型またはルチル型である請求項2に記載のコーティング。
- 【請求項4】 X線光電子分光法により得られるチタンの2p電子に帰属されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピークの面積の比 (O1s/Ti2p) が1.99以下である請求項2または3に記載のコーティング。
- 【請求項5】 面積比 (O1s/Ti2p) が1.5〜1.95の範囲である請求項4に記載のコーティング。
- 【請求項6】 面積比 (O1s/Ti2p) が1週間以上実質的に一定している請求項2〜5のいずれか1項に記載のコーティング。
- 【請求項7】 真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が2.003〜4であるシグナルが観測され、かつこのg値が2.003〜4であるシグナルは真空中、77Kにおいて少なくとも420nm〜600nm波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合よりシグナルの強度が大きい、請求項1〜6のいずれか1項に記載のコーティング。
- 【請求項8】 真空中、77K、暗黒下で測定されたg値が2.003〜4であるESRシグナルの強度I0と真空中、77Kにおいて少なくとも420nm〜600nm波長の光を照射下で測定したg値が2.003〜4であるESRシグナルの強度I1との比率 (I1/I0) が1である請求項7に記載のコーティング。
- 【請求項9】 真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が1.96を示すTi3+に帰属されるシグナルが実質的に観測されない、請求項1〜8のいずれか1項に記載のコーティング。
- 【請求項10】 真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が1.96を示すTi3+に帰属されるシグナルを有する、請求項1〜8のいずれか1項に記載のコーティング。
- 【請求項11】 酸化物質半導体が酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム複合酸化物質または酸化チタン-酸化チタン複合酸化物質である請求項1に記載のコーティング。
- 【請求項12】 可視光照射下での活性が、酸化活性または還元活性である請求項1〜11のいずれか1項に記載のコーティング。
- 【請求項13】 有機ポリシロキサン化合物が、有機硅化合物の加水分解物である請求項1〜12のいずれか1項に記載のコーティング。

- 1項に記載のコーティング。
- 【請求項14】 有機硅化合物がアルキル基及びアルコキシ基を有する請求項13に記載のコーティング。
- 【請求項15】 コロイド状酸化物をさらに含有する請求項1〜14のいずれか1項に記載のコーティング。
- 【請求項16】 コロイド状酸化物がコロイド状シリカである請求項15に記載のコーティング。
- 【請求項17】 吸着剤をさらに含有する請求項1〜16のいずれか1項に記載のコーティング。
- 【請求項18】 吸着剤がゼオライトまたは活性炭である請求項17に記載のコーティング。
- 【請求項19】 請求項1〜18のいずれか1項に記載のコーティングを基材表面に設けたことを特徴とする物品。
- 【請求項20】 基材が建築物の外壁面、屋根外壁上面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面、部屋の壁面、床面若しくは天井面、ブラインド、カーテン、道路の防壁、トンネルの内壁、照明灯の外面若しくは反射面、車両の内装面、ミラー面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面である請求項19に記載の物品。
- 【発明の詳細な説明】
【0001】
【発明が属する技術分野】 本発明は、可視光活性を有する光触媒を含有するコーティング及びこのコーティングを用いた物品に関する。
【0002】
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 光触媒を用いて脱臭や殺菌を行うことは種々検討され、実用化されているものもある。例えば、WO94/11092号には室内照明下における光触媒による空気処理方法が示されている。また特開平7-102678号には、光触媒を用いた院内感染の防止方法が開示されている。いずれの場合も、二酸化チタン等の酸化物質半導体を光触媒として用いるものであり、面光として400nm以下の紫外線が必要である。
【0003】 ところで、面光源となる太陽光や人工光には、紫外線以外に可視光線も含まれている。しかし、上記二酸化チタン等の酸化物質半導体からなる光触媒では、可視光線は利用されておらず、エネルギー変換効率という観点からは、非常に非効率的であった。二酸化チタンにクロム等の金属イオンをイオン注入法により注入することにより可視光領域でも光触媒活性が得られることは知られているが、方法が大がかりであり、実用化にはほど遠い。
【0004】 ところで、二酸化チタンにプラズマCVD法によりTiCコーティングをすることで、紫外線による触媒活性を向上させることができることが報告されている (特開平9-87857号公報)。しかし、TiCコーティングによって可視光線による光触媒活性が得られ、記載されていない。

(3)

【0005】また、光触媒を適用するためには、種々の基体上に酸化チタンを含有する膜を形成する必要がある。酸化チタンを含有する膜としては、例えば、特開平8-164334号公報、特開平8-67835号公報、特開平8-155308号公報、特開平10-68830号公報、特許第2756474号等に記載のものを用いることができる。しかし、いずれの膜も使用している酸化チタンが可視光線による光触媒活性を有するものではないため、十分な性能が得られなかったのが実状である。

【0006】そこで本発明の目的は、可視光線も利用可能な新たな光触媒を含有するコーティングを提供することにある。さらに本発明の目的は、上記コーティングを用いた物品を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、有機ポリシロキサン化合物の重合体及び光触媒粒子からなるコーティングであって、前記光触媒が安定した酸欠状態を有し、可視光線照射下で活性を有する酸化チタンを含有することを特徴とする光触媒コーティングに関する。酸化チタン粒子としては、二酸化チタンを初めとして、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物及び酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物等を用いることができる。上記光触媒としては、例えば、アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸欠状態を有し、可視光線照射下で優れた活性を有する酸欠を挙げることができる。

【0008】また、本発明は、上記本発明のコーティングを基材表面に設けたことを特徴とする物品に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下本発明についてさらに説明する。本発明で使用する光触媒は、安定した酸欠状態を有する酸化チタンであり、可視光線照射下で活性を有するものである。上記酸化チタンとしては、例えば、二酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物、酸化チタン-酸化チタン-酸化チタン複合酸化物等を用いることができる。これらに限定されず、酸化チタン粒子は、ルチル型二酸化チタンまたはアナターゼ型二酸化チタンであることができ、特に、酸化チタン粒子は、アナターゼ型二酸化チタンであることが、実用性が高いという観点から好ましい。

【0010】代表的な酸化チタンであるアナターゼ型二酸化チタンの場合、上記光触媒は、可視光線照射下で活性を有する酸欠アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸欠状態を有するものである。また、酸化チタン粒子が二酸化チタンである場合、上記光触媒は、X線回折(XRD)により得られる回折パターン中にアナターゼ型二酸化チタン以外のパターンが観測的に有さない二酸化チタンからなるものである。また、X線回折(XRD)により得られる回折パターン中に、光触媒活性を示す酸欠はこれまでに知られていない。例えば、水

D)により得られる回折パターン中にアナターゼ型二酸化チタン及びルチル型二酸化チタンの両方のパターンを有する。アナターゼ型二酸化チタンとルチル型二酸化チタンとが共存する二酸化チタンからなるものであることができる。

【0011】以下、酸化チタン粒子がアナターゼ型二酸化チタンの場合について説明する。本発明で用いる光触媒であるアナターゼ型二酸化チタンの酸欠欠陥の程度は、X線光電子分光法により得られるチタンの2p電子に帰属されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸欠の1s電子に帰属されるピークの面積の比(01s/2p)により特定でき、例えば、1.99以下である。より好ましい面積比(01s/2p)は、1.5〜1.95の範囲である。また、酸化チタン粒子の酸欠欠陥の安定性は、本発明の酸欠が、例えば、酸欠欠陥を有するアナターゼ型二酸化チタンである場合、大気中に放置しても、例えば、上記面積比(01s/2p)が1週間以上実質的に一定していることを意味する。二酸化チタンを水素ガスにより還元すると、酸欠欠陥が生じることは知られているが、水素ガス還元により得られる酸欠欠陥は極めて不安定で、空気中では、短時間に消失する。しかし、本発明で用いる光触媒は、大気中に放置しても少なくとも半年は安定である。また、この酸欠を光触媒反応に使用しても、上記酸欠欠陥が短時間に消失することなく、酸欠として安定的に使用することができる。

【0012】二酸化チタンのバンドギャップは、アナターゼ型が3.2eV、ルチル型が3.0eVであり、いずれも紫外線によってのみ活性化されるが、本発明で使用する光触媒は、二酸化チタンの紫外線下における光触媒活性に加え、可視光線による光触媒活性を有する。上記光触媒の可視光線による光触媒活性の程度は、酸欠欠陥量等により変化するが、アナターゼ型二酸化チタンの場合、例えば、400nm以上の光をカットしたブラックライト照射下における活性を100とした場合、420nm以下の光をカットしたハロゲンランプ光照射下における活性は、少なくとも5はあり、通常20以上である。さらに、本発明の光触媒の可視光線照射下での活性は、アナターゼ型二酸化チタンの場合、アナターゼ型二酸化チタンが本来有する酸化活性または還元活性である。

【0013】また、本発明で用いる光触媒の可視光線照射下での活性は、少なくとも400〜600nmの可視光線照射下でNO_x酸化活性を有することを意味する。従来、アナターゼ型二酸化チタンは、上記バンドギャップを有するため、400nm付近の可視光線に対しては、ある程度の活性を有する。しかし、500nmを超える600nm付近までの波長域の可視光線に対して光触媒活性を示す酸欠はこれまでに知られていない。例えば、水

素プラズマ処理方法または希ガス還元素プラズマ処理方法で得られる上記光触媒は、波長360nmの光を照射した時に得られるNO_x酸化活性(90除去活性)を100とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNO_x酸化活性(90除去活性)は、少なくとも30であり、好ましくは50以上であり、最も好ましくは60以上である。また、波長560nmの光を照射した時に得られるNO_x酸化活性(90除去活性)は、少なくとも5であり、好ましくは10以上であり、最も好ましくは15以上である。

【0014】光触媒の活性が高いと言われている石炭酸(炭)酸のアナターゼ型二酸化チタンにおいては、波長360nmの光を照射した時に得られるNO_x酸化活性(90除去活性)を100とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNO_x酸化活性(90除去活性)は、ほぼ0であり、尚、上記NO_x酸化活性(90除去活性)の測定には、光源として300Wキセノンランプを用い、日本分光照射装置により半価幅20nmの単色光を用いた。例えば、波長360nm、460nm及び560nmの光は、いずれも半価幅20nmの単色光である。

【0015】このような、600nm付近までの波長域の可視光線に対して光触媒活性を示す酸欠は、例えば、安定した酸欠欠陥を有する酸化チタンであって、真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が2.003〜4であるシグナルが観測され、かつこのg値が2.003〜4であるシグナルは真空中、77Kにおいて少なくとも420nm〜600nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合よりシグナルの強度が大きいものであることが出来る。上記条件下におけるESRにおいて測定される、g値が2.003〜4であるシグナルは、酸化チタンの酸欠欠陥に帰属されるシグナルであることは、これまでも知られている。しかし、上記シグナルが、420nm〜600nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合より強度が大きくなる場合には、可視光活性の優れた光触媒となることはこれまでに知られていない。

【0016】真空中、77K、暗黒下で測定されたg値が2.003〜4であるESRシグナルの強度10と真空中、77Kにおいて少なくとも420nm〜600nm範囲の波長の光を照射下で測定したg値が2.003〜4であるESRシグナルの強度11との比率(11/10)は、1を超えることが好ましく、より好ましくは、比率(11/10)は1.3以上であり、さらに好ましくは1.5以上である。さらに、上記に加えて、真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が1.96を下すT1_ρに帰属されるシグナルが実質的に観測されないものであることが、可視光活性に優れた光触媒であるというものである。

いう観点からは好ましい。

【0017】但し、用途によっては、真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が1.96を示すT1_ρに帰属されるシグナルが観測される。T1_ρを実質的に含有する光触媒を用いることが好ましい場合もある。T1_ρを实質的に含有する光触媒は、T1_ρに帰属されるシグナルが実質的に観測されない光触媒に比べて、可視光活性は劣るが、防衛効果等に優れたという観点からは好ましい。

【0018】酸化チタン粒子が二酸化チタン以外の酸化チタン粒子である場合も同様であり、紫外線下における光触媒活性に加え、可視光線による光触媒活性を有する酸化チタン粒子は、可視光線による光触媒活性の程度は、酸欠欠陥量等により変化する。本発明で使用する光触媒の可視光線照射下での活性は、酸化チタン粒子が本来有する酸化活性または還元活性である。さらに上記光触媒の可視光線照射下での活性は、無機物又は有機物の分解活性であるが、殺菌活性である。

【0019】さらに、本発明に使用する光触媒である上記酸化チタン粒子の粒子径は、本発明のコーティングの膜厚等と得られるコーティングの光触媒活性等を考慮して適宜決定することができる。光触媒粒子は、2次粒子の平均粒子径が、例えば、0.05〜10μmの範囲内であることが適当である。但し、コーティングの厚さ等を考慮して、この範囲に限定されることなく適宜決定でき、酸化チタン粒子がアナターゼ型二酸化チタンの場合、1次粒子径の平均粒子径は、例えば、1〜300nmの範囲内であることができるが、高い光触媒活性を有するという観点から、1次粒子径の平均粒子径は10nm以下であることが好ましい。また、2次粒子の平均粒子径は、例えば0.1〜5μmの範囲内であることが適当である。

【0020】上記酸化チタン粒子からなる光触媒は、例えば、酸化チタンを水素プラズマ処理または希ガス還元素プラズマ処理する方法であって、処理室内への大気投入が実質的にない状態で上記処理を行う方法により製造することができる。上記酸化チタン粒子は、例えば、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化チタン複合酸化物、酸化チタン-酸化チタン-酸化チタン複合酸化物であることができる。また、原料として使用するアナターゼ型二酸化チタン及びルチル型二酸化チタンで製造した二酸化チタンであることができる。

【0021】水素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した減圧状態において酸化チタン粒子に、水素ガスを導入することで水素プラズマを生じ、このプラズマに酸化チタン粒子を所定時間曝露することで行うことができる。また、希ガス還元素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波、ラジオ波を照射した減圧状態において酸化チタン粒子に、希ガス還元素

安定な通気率を有する光透過とすることで、本発明のコーティング及び物品を得ることもできる。基材がガラスやプラスチック等のように透明材料からなる場合には、光の干渉によるコーティングの着色を防止するという観点から、コーティングの膜厚は $0.2\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。コーティングが堆けられ難い厚さの透明膜を形成することができ、更に、膜厚を堆ければコーティングの耐腐蝕性も一般には向上する。

【0037】本発明のコアティングは、可視光を含む光照射下で、被分解物を含有する媒体を被照射すると、前記被分解物を分解させることができる。被分解物は、無機化合物、有機化合物、脂質、脂質酸及び微生物膜からなる群から選ばれた少なくとも1種の物質であることができる。また、媒体は、例えば、水や空気であることができる。より具体的に、思ふに有る空気質（例えば、酸素、酸化物質やホルマリン）等を含む有る物質、有機物（例えば、原油や石油製品を含む汚水や海水）等である。さらに、可視光を含む光は、太陽光線または人工光線であることができる。人工光線は、可視光を含む光を供給できるものであればよく、例えば、蛍光灯、白熱灯、ハロゲンランプからの光線であることができる。

【0038】本発明によれば、本発明のコーティングまたは物品からなる光導波管ニニットと、本発明のコーティングに可視光を含む光を照射するための光源とからなる光導波管型を構成することができる。光導波管ニニットは、例えば、空気清浄機用のフィルターであることができ、また、可視光を含む光を照射するための光源は、例えば、蛍光灯、白熱灯または省エネランプであることができ、

【0039】少なくとも可視光線を含む光を照射した本発明のコミュニケーション（物品）に被分解物を含む空気を接触させることで、空気が悪臭の原因物質を含む空気である場合、触媒との接触により空気に含まれる空気の量を減らすことができる。また、空気が細菌を含む空気である場合、触媒との接触を介して、悪臭を低減または除去することができる。また、空気が細菌を含む空気である場合、触媒との接触により空気に含まれる細菌の少なくとも一部を死滅させることができる。空気が悪臭及び細菌を含む場合には、上野佳田が特許「アモルファスなシリコンを含むシリコン樹脂組成物」を参照されたい。

【0040】本発明のコーティングを用いることで、少なくとも可視光線を含む光を照射した本発明の生体組織または光生体ユニット（物品）に成分分解物を含む水を接触させることで、水が有機物を含有する場合、油類との接触により、水中の有機物を分解することができる。水が細菌を含有する場合、油類との接触により、水中の細菌を死滅させることができる。水が有機物及び細菌を含む場合には、上記作用が並行して得られることは勿論である。

【0041】本発明のコーティングは、上記のように物質を分解するのみならず、超親水性を示す。本発明のコーティングに照射するとコーティングの表面が一旦高

成に親水化される。一般、高度に親水化されると、基材を密着して保持しても、表面の親水性はある程度持続する。時間の経過に伴い、表面水酸基に汚染物質が吸着される。表面が汚染されると親水性を失った場合でも、再び光照射すれば超親水性は回復する。本発明のコーティング層が最初に超親水化するためには、安定な酸欠欠陥を有する酸化物半導体材料となる光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーの波長をもった任意の光源（本発明の場合、可視光を含む光線）を利用することができ、屋内や夜間には、人工光源により光触媒を光面起すことができる。例えば、蛍光灯や白熱灯によっても容易に親水化することができる。本発明のコーティングの表面が一且超親水化された後には、比較的微細な光によって超親水性を維持し、或いは、回復させることができる。

【0042】表面の超親水化は種々の用途に応用すること
ができる。例えば基材としては、車両用バックミラ
ー、浴用又は洗面所用鏡、飲料用蓄熱、道路標識のよう
な鏡；眼鏡レンズ、光学レンズ、写真機レンズ、内視鏡
レンズ、透明用レンズのようならぬレンズ；プリズム、建物
や監視塔の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船
舶、潜水艇、雪上車、ロープウェイのゴンドラ、遊園地
のゴンドラ、宇宙船のようならぬ乗り物の窓ガラス；自動
車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、スノー
モービル、オートバイ、ロープウェイのゴンドラ、遊園
地のゴンドラ、宇宙船のようならぬ乗り物の窓ガラス；防
護用又はスポーツ用具用ゴグル又はマスク（潜水用マスクを
含む）のシールド；ヘルメットのシールド；冷凍食品陳
列ケースのガラス、計測機器のカバーガラスを含む。本

光沢の面を起すことにより、コーティングの表面を短距離を光面起すことにより、コーティングの表面を短距離化する。空気中の水分と湿気が結露しても、凝縮水は個々の箇所に形成することなく一様な水膜になるので、表面には腐蝕性の曇りは発生しない。同様に、窓ガラスや車両用バックミラーや車両用防刮ガラスや眼鏡レンズやヘルメットのシールドが降雨や水しぶきを浴びても、表面に付着した水滴は速やかに一様な水膜に広がるので、隠蔽した目障りな水滴が形成されない。これにより、高度の視界と可視性を確保することができ、車両や交通の安全性を保証し、種々の作業や活動の効率を向上させることができる。

【0043】本発明のコーティングは、基材の表面を親水化することにより、基材の表面を降雨により自己浄化（セルフクリーニング）することができる。基材は、例えば、金属、セラメント、コンクリート、それらの組み合わせ、木、石、セメント、コンクリート、それらの組み合わせ、それらの積層体、又はその他の材料で形成された建築物の外装、窓枠、構造部材、窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶のような乗り物の外装および塗装；機械装置や物品の外装、防錆カバーおよび塗装；交通標識、各種表示装置、広告塔の外装および塗装を全て、基

材の表面は本塗膜のコーティングにより被覆される。建築物や屋外に配置された機械装置や物品は、中は太陽光にさらされるので、光触媒性コーティングの表面は高度に親水化される。さらに、表面は時折降雨によりさらされ、超親水化された表面が降雨を受ける都度、基材の表面に付着した埃や汚染物質は雨滴により洗い流され、表面は自己浄化される。

【0044】光触媒性コーティングの表面は水と乾燥した空気の接触角が 10° 以下、好ましくは 5° 以下、特に約 0° になる程度に高度に親水化されるので、親油性成分を多く含む都市放熱体だけでなく、粘土鉱物のような無機質感体も容易に表面から洗い流される。こうして、基材の表面は自然の作用により高度に自己浄化され、洗浄に維持される。例えば、高屈折率のガラスはきき作業は不要になるか、大幅に省くことができる。

【0045】本発明のコーティングを、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面に設け、表面を高度に親水化することにより、表面が汚れるのを防止することもでき、超親水化された表面は、大気中に浮遊する気体のような汚染物を同伴する雨水が流下するときに、汚染物の表面に付着するのを阻止する。従って、抛散した降雨による自己浄化作用と相俟って、建物などの表面にはほぼ恒久的に高度に清浄に維持される。また、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、それらの組み合わせ、又はそれらの積層体で形成された装置又は物品（例えば、建物の外装、建物の内装材、窓ガラス、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、窓ガラス、食品、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇）の表面には本発明のコーティングを設けることもできる。油や脂肪が汚れたこれらの物品を水洗いし、水で濯ぎ、又は水で濯ぐと、油汚れは超親水化された光触媒性コーティングの表面から解放され、容易に除去される。例えば、油や脂肪が汚れた食器を洗剤を使用することなく洗浄することができる。

【0046】本発明のコアティングを光面起して表面を親水化すると、基材の表面に付着した水分凝縮水又は水滴は表面に広がり、一様な水膜を形成する。この方法を例えば融点変性剤の放熱フィンに適用すると、融点変性剤の通気部凝縮水によって目詰まりするのを防止し、熱交換効率を増加させることができる。或いは、この方法を鏡、レンズ、窓ガラス、風防ガラス、顔鏡に適用すれば、水濡れ後の表面の乾燥を促進することができる。

【0047】
【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

アナターゼ型二酸化チタン粉末（石原産業（株）製ST-01）10gを3500mlの石英製反応管に収容した。
石英製反応管にRFプラズマ発生装置を装着し、反応系内を真空ポンプで排気した後、500Wの電磁波

(13.56GH_z)を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、プラズマを発生させた。そして、H₂ガス(流量を30ml/分)を系内の圧力約1 Torrとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を焼鈍しながら30分間処理した。尚、ニクロム線による低圧加熱により石英管壁を400℃に加熱し、その温度を反応期間中維持した。なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が1 Torr以上昇するのに1時間以上を要した。

【0048】得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法(XPS)により、チタンの2p電子に帰属されるピーク(458.8 eV(Ti 2p_{3/2})及び464.6 eV(Ti 2p_{1/2})の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク(531.7 eV(O 1s)の面積とを求めた。得られた面積比(O 1s/Ti 2p)は、1.91であった。尚、ブラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比(O 1s/Ti 2p)は、2.00であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比(O 1s/Ti 2p)後も、1.91であった。さらに、この試料の1ヵ月後の面積比(O 1s/Ti 2p)にも変化はなかった。また、上記ブラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折実験に付した結果、ブラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。また、上記ブラズマ処理前の試料及び処理後の試料のESRスペクトルを測定した。測定は、真空中(0.1 Torr)、77 Kで行った。その結果、参考例1の船舶(ブラズマ処理したアナターゼ型二酸化チタン)は、420 nm以上の可視光で強度が強くなる g 値2.003~4にシグナルが観察された。さらに、このかっこのピークは、試料を1週間大気中に放置した後、再度測定した際にも維持されていた。また、参考例1の船舶は、 g 値が1.96にシグナルを示すT₁₃₊に帰属されるシグナルは観察されなかった。

【0049】实施例1

参考例1で得られた光阻組成を含有する本発明のコーティングに以下の実験効果を得た。①「部」および「%」は、尚、以下の実施例において、「部」および「%」は特記しない限り重量基準による。バインダーとしてアルコキシラン系バインダー（オキツモ（株）製）を用いた。このバインダーは、メチルトリメトキシシラン10.0重量部とコロイド状シリカの水分散液（固形分30%）1.0重量部との混合物を加水分解して調製されたものである。このバインダー100gと参考例1のサンプル50gと混合し、得られた混合物にイソプロピルアルコール50gを加えて塗料とした。100cm²のアルミ板に厚付け15μmとなるように塗布し、181℃で20分間焼付乾燥した。

焼付乾燥した。

(9)

【0050】得られた光触媒コーティングを有するアルミ板（塗料用試料）を、ガラス製ベルジャー内に設置し、光源には、400Wキセノンランプ（ウシオ電機（株）製）を用い、かつ420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルム（及び650nm以上の赤線をカットするガラスフィルム）を用いた場合を可視光照射とした。また650nm以上の赤線をカットするガラスフィルムを用いた場合を全光照射とした。系内のアルデヒドを十分に排気し、その後、インプロパノールを反応室内に注入して、所定濃度（1000ppm）の反応ガスとした。インプロパノールが吸着平衡に達した後、所定時間照射を行った。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー（FID）で分析した。光照

	キセノンランプ (全光照射)	キセノンランプ (可視光照射)	光照射時間 (分)
実施例1	100ppm	300ppm	90
比較例1	0ppm	240ppm	90

【0052】実施例2（NO_xの酸化活性測定）
実施例1で作製した塗料用試料をバイレックスガラス製反応容器（内径160mm、厚さ25mm）内に設置した。光源には300Wキセノンランプを用い、日本分光照射装置により半価幅20nmの単色光として、光を照射した。上記反応容器に温度0%の模擬汚染空気（NO_x: 1.0ppm）を1.5リットル/分の流速で連続的に供給し、反応出口におけるNOの濃度をモニターした。NOの濃度は、オゾンを用いた化学発光法により測定した。24時間のモニター値の算術平均からNO_xの除去率を求めた。結果を表2に示す。比較のため、未処理のアナターゼ型二酸化チタン粉末（石原産業（株）製ST-01）を用いて作成した塗料（比較例2）を用いた試料の結果を表3に示す。

【表2】

測定波長 (nm)	NO 除去速度 (%)
380	27.6
420	8.5
470	7.2
520	2.3
570	1.6

【0054】

【表3】

測定波長 (nm)	NO 除去速度 (%)
380	28.8
420	4.1
470	1.6
520	0
570	0

【0055】上記表2に示す結果から、作製した塗料用試料（本発明のコーティング）は、少なくとも650nmまでの可視光によって窒素酸化物を除去する効果を有す

射後のアセトン濃度生成速度を表1に示す。比較のため、プラズマ処理しない試料についても同様に塗料に、塗布した試料を用いて同様の試験を行い結果を比較例1として表に示した。下記表1に示す結果から塗料用試料は、可視光によってイソプロパノールに対して高い光分解性を有することが分かる。また、比較例1の試料（未処理のアナターゼ型二酸化チタン粉末（石原産業（株）製ST-01）を用いて作成した塗料を用いた）は、イソプロパノールに対する可視光による光分解性は有意に低かった。

【0051】

【表1】

	キセノンランプ (全光照射)	キセノンランプ (可視光照射)	光照射時間 (分)
実施例1	100ppm	300ppm	90
比較例1	0ppm	240ppm	90

ることが分かる。一方、比較例2のコーティングは、可視光によって窒素酸化物を酸化除去する効果を殆ど示さなかった。

【0056】 参考例2

アナターゼ型二酸化チタン粉末（60メッシュ以下）10gを200mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400Wの電磁波（2.45GHz）を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、テスラコイルによってプラズマを発生させた。そして、H₂ガス（流量を30ml/分）を系内の圧力が約1トルとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪拌しながら30分間照射した。なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気が断絶した状態で真空度が1トル上昇するの40分を要した。

【0057】得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法（XPS）により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.8eV (Ti 2p_{3/2})、2p_{1/2})及び464.6eV (Ti 2p_{1/2})の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（531.7eV (O 1s)）の面積を求めた。得られた面積比（O 1s/Ti 2p）は、1.91であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O 1s/Ti 2p）は、2.00であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後上記と同様に測定した面積比（O 1s/Ti 2p）も、1.91であった。さらに、この試料の1ヵ月後の面積比（O 1s/Ti 2p）にも変化はなかった。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに酸化は認められなかった。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料のESRスペクトルを測

(10)

定した。真空中、77K、暗黒下で測定されたESRに於いて、プラズマ処理後の試料には、処理前の試料に観測されなかった値が1.98を示す1.3に帰属されるシグナルが観測された。即ち、参考例2の試料（プラズマ処理したアナターゼ型二酸化チタン）は、通常のアナターゼ型二酸化チタンには見られない値1.962にピークが観測された。また、このピークは、加熱により減少した。

【0058】 実施例3（防曇試験）

参考例2で得られたプラズマ処理したアナターゼ型二酸化チタン（石原産業（株）製ST-01）50gを、実施例1と同様のアルコキシラン系バインダー（オキソモ（株）製）100gとイソプロパノール50gを混合して塗料とし、細塗用コンクリート平板（JIS A 5304、15×

	放電前	放電後
実施例3	ほぼ同等	ほとんど変化なし
比較例3	ほぼ同等	顕著な色退色を示している

【0060】 実施例4（超親水性）

参考例1で得られた光触媒を含有する本発明の透明なコーティングによる超親水性効果を以下に検討した。テトラエチルシラン（和光純薬）0.69gと参考例1で得られた光触媒1.07gとエタノール29.88gと純水0.36gを混合し、コーティング溶液を調製した。このコーティング溶液をデッピング法によりガラス基板の表面に塗布した。このガラス基板を約20分間約150℃の温度に保持すると、テトラエチルシランを加水分解と脱水縮重合に付し、参考例1で得られた光触媒粒子が無定形シリカのバインダーで結着された透明なコーティングを基板表面に形成した（実施例4）。チタニアとシリカの重量比は約1であった。

【0061】得られたガラス基板を数日間暗所に放置した後、光源には、400Wキセノンランプ（ウシオ電機（株）製）を用い、かつ420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルム及び650nm以上の赤線をカットするガラスフィルムを用いて、可視光を約1時間照射し

15×6cm）に刷毛を用いて塗布し、180℃で20分間乾燥させたものを試料とした。上記作製した防曇用試料は、海水循環水槽中に浸漬する。海水シャワー中に浸漬する、及び曇り（海岸付近）に露露する、3種類の条件下それぞれ年間放置した。放置前及び放置後の試料は、外観検査（汚れの量）で比較した。結果を表4に示す。試料の比較のため、プラズマ処理を行わない原料（未処理のアナターゼ型二酸化チタン（石原産業（株）製ST-01）を用い塗料としコンクリート平板に刷毛を用いて塗布し作製した試料と同様の試験を行い結果を比較例3として表4に示した。

【0059】

【表4】

た。照射後の基板表面の水との接触角を接触角測定器で測定したところ0°であった。一方、参考例1で得られた光触媒を、プラズマ処理を行わない原料（未処理のアナターゼ型二酸化チタン（石原産業（株）製ST-01））に変えて、上記と同様にコーティングを有するガラス基板（比較例4）を作製し、可視光照射後の接触角を測定した。その結果、接触角は約20°であった。実施例4及び比較例4のガラス基板について防曇性を評価した。その結果、実施例4のガラス基板に対しては表面に曇りが観察されなかったのに対して、比較例4のガラス基板については表面に曇りが観察された。

【0062】

【発明の効果】本発明によれば、可視光活性を有する光触媒をコーティングを有することによって、細々の物品に光触媒を付与することができ、また、物品の表面に超親水性や防曇性及び防汚性を付与出来る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 識別記号

C 09 D 5/16

183/04

フーワード（参考）

F I

C 09 D 5/16

183/04

(11)

Fターム(参考) 4D075 CA37 CA39 CA45 EB43
4G047 CA02 CB04 CC03 CD03 CD07
4G069 AJ08 BA00 BA02A BA02B
BA04A BA04B BA05A BA07A
BA08A BA14A BA14B BA16A
BA17 BA18 BA20A BA22A
BA22B BA48A BB04A BB06A
BC12A BC50A BC51A BC52A
BD05A BE32A BE32B CA01
CA07 CA08 CA10 CA11 CA13
CD10 EA07 EB15Y EB19
EC22X EC27 ED02 FA03
FB06 FB23
4J002 CP031 DA038 DE096 DE136
DE186 DJ008 DJ017 FA087
FD017 FD146 FD186 FD196
FD208 GD00 GH01
4J038 DL021 DL031 HA216 HA436
HA446 KA04 PH05